УДК 621.039.342 : 661.1

ПОЛУЧЕНИЕ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ ПАРТИИ ЧИСТОГО ВЫСОКООБОГАЩЕННОГО ПО ИЗОТОПУ КРЕМНИЙ-28 ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ НА КАСКАДЕ ГАЗОВЫХ ЦЕНТРИФУГ

Г.М. Скорынин, И.И. Пульников, Г.А. Шарин, С.М. Зырянов

ФГУП ПО "Электрохимический завод". г. Зеленогорск Красноярского края

Получена опытно-промышленная партия чистого тетрафторида кремния с обогащением по изотопу ^{28}Si более 99,9 %. Химическая чистота изотопного продукта составила более 99,975 % мас.

Кремний – наиболее широко используемый материал в современной полупроводниковой промышленности. Более 90 % выпускаемых полупроводниковых приборов изготавливаются на его основе.

Природный кремний содержит три изотопа: ^{28}Si (92,21 %), ^{29}Si (4,70 %), ^{30}Si (3,09 %). Посредством удаления менее распространенных изотопов ^{29}Si и ^{30}Si кристаллы, содержащие только кремний-28, будут иметь более совершенную кристаллическую решетку. Это дает ряд потенциальных преимуществ такого кремния перед природным, в частности позволит увеличить плотность и быстродействие электронных цепей.

Интересной областью применения изотопночистого кремния является создание эталонов массы и уточнение числа Авогадро. Использование моноизотопного кремния-28 в проекте "Авогадро" позволит существенно укрепить физическую основу измерений. Для этого необходимо вырастить наиболее совершенный моноизотопный кристалл, который будет использован в конструкции интерферометра. Удельное сопротивление кремния должно быть не менее 1000 Ом·см при концентрации углерода и кислорода не более 10^{15} ат./см^3 [1].

Использование изотопно-чистого кремния позволит улучшить характеристики монохроматоров синхротронного излучения [2] и детекторов элементарных частиц [3–5].

В качестве первого этапа последовательности технологий получения изотопно-чистого кремния рассматривается обогащение на каскаде газовых центрифуг. Преимущества центрифужной технологии в получении высокообогащенных изотопов доказаны тридцатилетним опытом совершенствования оборудования и технологических процессов. Известны способы получения изотопов кремния центрифужным способом с использованием в качестве рабочего соединения тетрафторида кремния (SiF_4) и трихлорсилана ($SiHCl_3$). Более подходящим рабочим веществом для данной технологии является тетрафторид кремния. Это связано с его физикохимическими свойствами и отсутствием из-за моно-

изотопности фтора так называемых "изотопных перекрытий". Непременным условием применения высокообогащенного изотопного кремния является его химическая чистота, обеспечивающая бездефектность при выращивании кристаллов и пленок и, следовательно, на всех этапах стоит задача получения максимально чистого продукта.

Данная работа посвящена отработке промышленной технологии и получению чистого SiF_4, высокообогащенного по изотопу ^{28}Si, центрифужным способом.

Для получения SiF_4, высокообогащенного по изотопу ^{28}Si, использовались специально разработанные газовые центрифуги, способные эффективно работать на газах с молекулярными массами 44–150 а.е.м. Для достижения существенного обогащения некоторое количество газовых центрифуг объединяется в противоточный каскад. Поток питания подавался в одну из ступеней каскада через регулятор расхода газа, который позволяет поддерживать величину потока газа постоянной и, при необходимости, регулировать ее. В точке подачи питания, а также в точках отбора тяжелой и легкой фракций каскад оборудован расходомерными устройствами. Целевой продукт – тетрафторид кремния, обогащенный по изотопу ^{28}Si, извлекался в точке отбора легкой фракции. Оптимизация каскада проводилась в соответствии с расчетными схемами получения целевого изотопа. В результате был получен SiF_4 с обогащением по изотопу ^{28}Si более 99,9 %. Анализ продукта на изотопный состав проводился масс-спектрометрическим методом.

Источниками загрязнения обогащенного по изотопу ^{28}Si тетрафторида кремния являются примеси, содержащиеся в сырье, продукты загрязнения газовых центрифуг и коммуникаций разделительного каскада, продукты, образующиеся в каскаде при переработке, а также воздушные примеси, попадающий в каскад вследствие его негерметичности. Компоненты воздуха (азот, кислород, углекислый газ), другие примеси, которые легче тетрафторида кремния (легкие примеси), концентрируются в точке отбора легкой фракции разделительного каскада и тем самым загрязняют товарный продукт, снижают эффективность работы каскада. Пары воды, содержащиеся в воздухе, гидролизуют SiF_4 с образованием легкой и агрессивной примеси HF, которая, взаимодействуя с конструкционными материалами газовых центрифуг, снижает ресурс работы оборудования и также загрязняет товарный продукт. Суммарное весовое содержание легких примесей в тетрафториде кремния после обогащения по изотопу ^{28}Si на разделительном каскаде составило ~0,5 %, из них ~90 % это CO_2 и CF_4. Летучие соединения, которые тяжелее тетрафторида кремния (тяжелые примеси), концентрируются в трассе тяжелой фракции, т.е. в разделительном каскаде происходит самоочистка товарного изотопного продукта от тяжелых примесей. Тяжелые примеси в пределах чувствительности аналитического прибора в обогащенном SiF_4 обнаружены не были.

Для очистки продукта от легких примесей также использовался противоточный каскад (далее по тексту очистительный каскад). Товарный продукт в этом случае извлекался в точке отбора тяжелой фракции, при этом величина потока легкой фракции составляла незначительную величину от потока питания.

Для достижения максимальной химической чистоты обогащенного SiF_4 был разработан и осуществлен комплекс мероприятий, особое внимание уделялось герметичности каскадов и влиянию конструкционных материалов газовых центрифуг на чистоту товарного продукта. Для очистки продукта от ряда имевшихся примесей предварительно применялась криогенная очистка, основанная на различных величинах температур кипения SiF_4 и содержащихся в нем примесей. Перед началом эксплуатации разделительный и очистительный каскады прошли режимы вакуумной сушки и обезгаживание коммуникаций. За годы эксплуатации каскадов количество продуктов загрязнения конструкционных материалов снизилось до очень незначительной величины, и, тем не менее, перед началом работ по получению чистого изотопного SiF_4 была проведена глубокая откачка каскадов и коммуникаций, обезгаживание с прогревом технологической тары.

Проблема негерметичности очистительного каскада в значительной степени решалась, во-первых, его высокой производительностью, т.е. большими потоками питания и отбора товарного продукта, в несколько раз большими, чем у каскада по разделению изотопов, а во-вторых, тем, что для очистки рабочего газа от примесей требуется небольшое количество ступеней, значительно меньшее, чем для обогащения SiF_4 по изотопу ^{28}Si. Это все связано с тем, что разность молекулярных масс рабочего газа и примесей составляет не единицы, а десятки и даже сотни а.е.м. Кроме того, попадающие в очистительный каскад компоненты воздуха (по молекулярной массе легче SiF_4) концентрируются в точке отбора легкой фракции, а товарный продукт извлекается в точке отбора тяжелой фракции.

Для снижения степени загрязнения рабочего газа продуктами гажения конструкционных материалов газовых центрифуг до минимально возможного уровня была проведена пассивация очистительного каскада рабочим газом.

Из уравнения баланса потоков следует, что, чем меньше величина потока тяжелой фракции, тем меньше количество легких примесей в товарном продукте, но и тем больше происходит его обеднение по легкому изотопу (^{28}Si). При этом свои коррективы вносил и тот факт, что при очистке от примесей изотопного SiF_4 в потоке отбора легкой фракции очистительного каскада из-за его малой величины происходило значительное концентрирование легкой примеси CO_2 (μ=44 а.е.м.). Это приводило к тому, что газовые центрифуги отборной части очистительного каскада работали на предельном режиме, и, чтобы избежать этого, приходилось поток легкой фракции увеличивать. А увеличение по-

тока легкой фракции, в свою очередь приводило, во-первых, к увеличению потерь товарного изотопного SiF_4, во-вторых, к снижению концентрации изотопа ^{28}Si. Тем не менее, были выбраны оптимальные параметры работы каскада и его технологическая схема, чтобы снизить обеднение целевого изотопа до незначительной величины и при этом получить максимально чистый продукт.

Первоначально товарные потоки SiF_4, как очистительного, так и разделительного каскадов, отбирались в емкости конденсации для некондиционных продуктов. Проводился постоянный контроль химической чистоты и изотопного состава товарных потоков, и только по достижении требуемого качества рабочего газа потоки переводились в специально подготовленные емкости.

Анализ очищенного продукта на содержание в нем примесей проводился масс-спектрометрическим методом: суммарное весовое содержание примесей, обнаруженных в пределах чувствительности прибора (N_2, H_2O, HF, O_2, Ar, CF_4, C_2H_6, CO_2) составило менее 0,025 %. То есть был получен высокообогащенный моноизотопный тетрафторид кремния с химической чистотой более 99,975 %.

Таким образом, была получена опытно-промышленная партия чистого тетрафторида кремния с обогащением по изотопу ^{28}Si более 99,9 %. Химическая чистота полученного SiF_4 составила более 99,975 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихомиров А.В., Курочкин А.В., Елютин А.В., Иванов Л.С. Оценка последовательности трихлорсилановых технологий получения кремния-28 для обеспечения проекта "Авогадро" // Высокочистый моноизотопный кремний. Получение, анализ, свойства и применение: Сб. докл. II Нижегородского совещания. – Нижний Новгород, 19–22 июня, 2003.
2. Chumakov A.I., Ruffer R., Leupold O., Barla A., Thiess H., Asthalter T., Doyle B.P., Snigirev A., Baron A.Q.R. Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 77. – № 1. – P. 31.
3. Rogers C.S., Macrander A.T. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 1993. – V. 335. – № 3. – P. 561.
4. Gasse G., Allport P.P., Hanlon M. IEEE Trans. Nucl. Phys. – 2000. – V. 47. – № 3. – P. 527.
5. Kuijer P. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 2000. – V. 447. – № 1–2. – P. 251.

УДК 543.552:541.138